

29. 10. 2004

日 本 国 特 許 庁 EPO4 / 12276  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

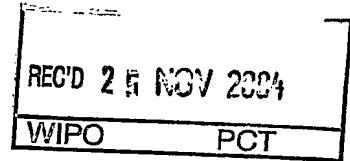
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2004年 6月18日  
Date of Application:

出 願 番 号 特願2004-181700  
Application Number:

[ST. 10/C]: [JP2004-181700]

出 願 人 バイエル・クロツプサイエンス・アクチエンゲゼルシャフト  
Applicant(s):

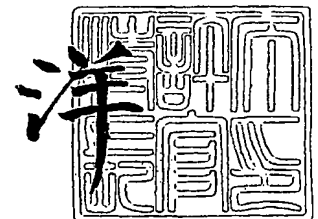


**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3062983

【書類名】 特許願  
【整理番号】 200406045  
【提出日】 平成16年 6月18日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C07D213/82  
C07D213/89  
A01N 43/40

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県牛久市上柏田 4-3-27  
【氏名】 伊藤 雅仁

【発明者】  
【住所又は居所】 栃木県小山市城東 7-16-24-202  
【氏名】 村田 哲也

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県牛久市神谷 2-4-39  
【氏名】 荒木 恒一

【発明者】  
【住所又は居所】 栃木県小山市駅南町 1-5-7  
【氏名】 大津 悠一

【発明者】  
【住所又は居所】 栃木県河内郡南河内町緑 6-14-4  
【氏名】 渋谷 克彦

【発明者】  
【住所又は居所】 栃木県河内郡南河内町祇園 3-2-7  
【氏名】 中倉 紀彦

【特許出願人】  
【識別番号】 302063961  
【氏名又は名称】 バイエル・クロツプサイエンス・アクチエンゲゼルシャフト

【代理人】  
【識別番号】 100060782  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 小田島 平吉

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2003-383977  
【出願日】 平成15年11月13日

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 019666  
【納付金額】 16,000円

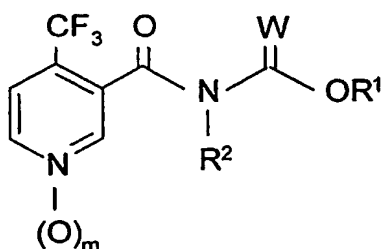
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0216097

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

式

【化 1】

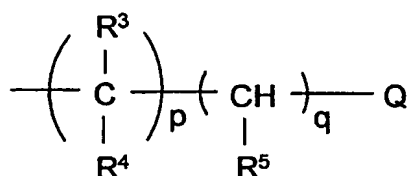


式中、

WはO又はSを示し、

R<sup>1</sup>は

【化 2】



を示し、ここで

R<sup>3</sup>は水素又はアルキルを示し、R<sup>4</sup>は水素、アルキル、ハロアルキル、フェニル又はアルコキシカルボニルを示し、R<sup>5</sup>は水素又はアルキルを示し、

pは0又は1を示し、

qは0又は1を示し、そして

Qはアルケニル、アルキニル、場合により置換されていてもよいアリール、N、O及びSよりなる群から選ばれる少なくとも1個のヘテロ原子を含み且つ場合により置換されていてもよい5又は6員のヘテロ環式基、フェニル置換シクロアルキル、縮合二環式炭化水素基又はトリメチルシリルを示し、

R<sup>2</sup>は水素、アルキル、アルケニル、アラルキル、シアノメチル、アルコキシカルボニルアルキル、アラルキルオキシカルボニル、アシル、アルコキシアルキル又はフェニルを示し、そして

mは0又は1を示す、

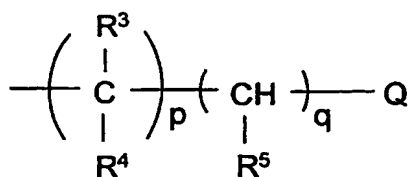
で表されるニコチノイルカーバメート類。

【請求項 2】

WがO又はSを示し、

R<sup>1</sup>が

【化 3】



を示し、ここで

R<sup>3</sup>は水素又はC<sub>1</sub>-4アルキルを示し、R<sup>4</sup>は水素、C<sub>1</sub>-4アルキル、ハロ-C<sub>1</sub>-4アルキル、フェニル又はC<sub>1</sub>-4ア

ルコキシ-カルボニルを示し、

$R^5$  は水素又は $C_1-4$  アルキルを示し、

$p$  は0又は1を示し、

$q$  は0又は1を示し、そして

$Q$  は $C_2-6$  アルケニル、 $C_2-6$  アルキニル、場合により $C_1-4$  アルコキシ、 $C_1-4$  アルキルチ、ハロゲン、シアノ、 $C_1-4$  アルキル、 $C_2-4$  アルケニル、ニトロ、ハロー $C_1-4$  アルキル、フェノキシ、場合により置換されていてもよいフェニル及びN、O又はSを含む5~6員のヘテロ環式基よりなる群から選ばれる少なくとも1つの基により置換されていてもよいアリール、N、O及びSよりなる群から選ばれる少なくとも1個のヘテロ原子を含み且つ場合によりハロー $C_1-2$  アルキル、 $C_1-4$  アルコキシ-カルボニル又はオキソにより置換されていてもよい5又は6員のヘテロ環式基、4-フェニルシクロヘキシル、縮合二環式 $C_9-10$  炭化水素基又はトリメチルシリルを示し、

$R^2$  が水素、 $C_1-6$  アルキル、 $C_2-6$  アルケニル、ベンジル、シアノメチル、 $C_1-4$  アルコキシ-カルボニル- $C_1-4$  アルキル、ベンジルオキシカルボニル、 $C_1-4$  アルキルカルボニル、 $C_1-4$  アルコキシ- $C_1-2$  アルキル又はフェニルを示し、そして

$m$  が0又は1を示す、

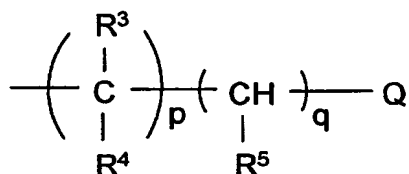
請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

$W$  がO又はSを示し、

$R^1$  は

【化4】



を示し、ここで

$R^3$  は水素又はメチルを示し、

$R^4$  は水素、メチル、トリクロロメチル、トリフルオロメチル、フェニル又はメトキシカルボニルを示し、

$R^5$  は水素又はメチルを示し、

$p$  は0又は1を示し、

$q$  は0又は1を示し、そして

$Q$  は $C_2-4$  アルケニル、 $C_2-4$  アルキニル、場合によりメトキシ、メチルチオ、フルオル、クロル、ブロム、ヨード、シアノ、メチル、ビニル、ニトロ、トリフルオロメチル、フェノキシ、フェニル、クロル置換フェニル、トリル及びチエニルよりなる群から選ばれる少なくとも1つの基により置換されていてもよいフェニル、フリル、チエニル、トリフルオロメチルピラゾリル、ピリジル、トリフルオロメチルピリジル、テトラヒドロピラニル、テトラヒドロチオピラニル、ピペリジニル、1-(tert-ブトキシカルボニル)-4-ピペリジニル、ピロリジニルテトラヒドロフリル、1,1-ジオキソ-テトラヒドロチオピラニル、4-フェニルシクロヘキシル、インダニル、テトラヒドロナフチル又はトリメチルシリルを示し、

$R^2$  が水素、 $C_1-4$  アルキル、 $C_2-4$  アルケニル、ベンジル、シアノメチル、 $C_1-2$  アルコキシ-カルボニルメチル、ベンジルオキシカルボニル、アセチル、 $C_1-2$  アルコキシ-メチル又はフェニルを示し、そして

$m$  が0を示す、

請求項1又は2に記載の化合物。

【請求項4】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のニコチノイルカーバメート類を有効成分として含有する殺虫剤。

【書類名】明細書

【発明の名称】殺虫性ニコチノイルカーバメート類

【技術分野】

【0001】

本発明は新規なニコチノイルカーバメート類及びその殺虫剤としての利用に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献1及び特許文献2には、アミド系化合物又はその塩が有害生物防除剤として有用であることが記載されている。

【特許文献1】特開平6-321903号公報

【特許文献2】特開平10-101648号公報

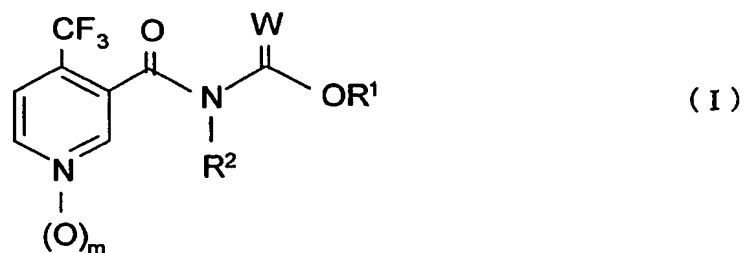
【発明の開示】

【0003】

本発明者らは、今回、下記式(I)で表されるニコチノイルカーバメート類が優れた殺虫活性を有することを見出した。

【0004】

【化1】



【0005】

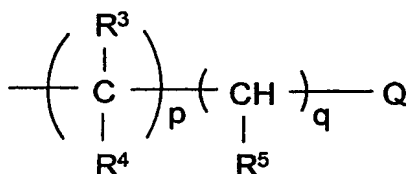
式中、

WはO又はSを示し、

R<sup>1</sup>は

【0006】

【化2】



【0007】

を示し、ここで

R<sup>3</sup>は水素又はアルキルを示し、

R<sup>4</sup>は水素、アルキル、ハロアルキル、フェニル又はアルコキシカルボニルを示し、

R<sup>5</sup>は水素又はアルキルを示し、

pは0又は1を示し、

qは0又は1を示し、そして

Qはアルケニル、アルキニル、場合により置換されていてもよいアリール、N、O及びSよりなる群から選ばれる少なくとも1個のヘテロ原子を含み且つ場合により置換されていてもよい5又は6員のヘテロ環式基、フェニル置換シクロアルキル、縮合二環式炭化水素基又はトリメチルシリルを示し、

R<sup>2</sup>は水素、アルキル、アルケニル、アラルキル、シアノメチル、アルコキシカルボニルアルキル、アラルキルオキシカルボニル、アシル、アルコシアルキル又はフェニル

を示し、そして

mは0又は1を示す。

【0008】

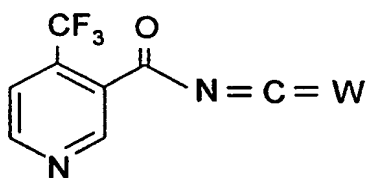
本発明の式(I)の化合物は、下記の製法a)、b)、c)、d)又はe)のいずれかにより得ることができる。特に、式(I)において $R^2$ が水素を示しそしてmが0を示す化合物は、製法a)、b)又はc)により合成することができ、また、式(I)において $R^2$ が水素以外の基を示しそしてmが0を示す化合物は、製法d)により合成することができ、更に、式(I)においてmが1を示す化合物は、製法e)により合成することができる。

製法a):  $R^2$  = 水素、m = 0の場合

式

【0009】

【化3】



(I I)

【0010】

式中、Wは前記と同義である、  
で表される化合物を式



式中、 $R^1$ は前記と同義である、  
で表される化合物と反応させる方法。

製法b): W = O、 $R^2$  = 水素、m = 0の場合

4-トリフルオロメチルニコチンアミドを式

【0011】

【化4】



(I V)

【0012】

式中、 $R^1$ は前記と同義である、  
で表される化合物と反応させる方法。

製法c): W = O、 $R^2$  = 水素、m = 0の場合

4-トリフルオロメチルニコチノイルクロライドを式

【0013】

【化5】



(V)

【0014】

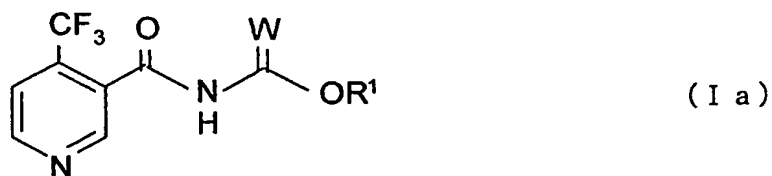
式中、 $R^1$ は前記と同義である、  
で表される化合物と反応させる方法。

製法d):  $R^2$  = 水素以外の前記定義の基、m = 0の場合

式

【0015】

## 【化6】



## 【0016】

式中、W及びR<sup>1</sup>は前記と同義である、  
で表される化合物を式



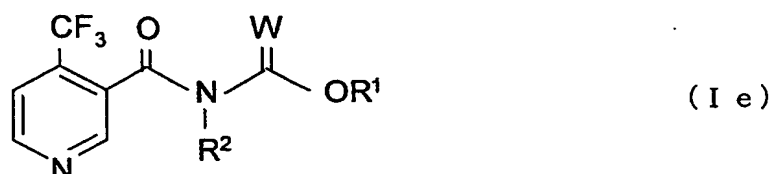
式中、R<sup>2</sup>は水素以外の前記R<sup>2</sup>に対して定義した基を示し、そしてHalはハロゲンを示す、  
で表される化合物と反応させる方法。

製法e) : m=1の場合

式

## 【0017】

## 【化7】



## 【0018】

式中、W、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は前記と同義である、  
で表される化合物を酸化する方法。

## 【0019】

本発明の式(I)の化合物は強力な殺虫活性を有しており、且つ各種作物に対し良好な親和性を現す。

## 【0020】

本発明によれば、式(I)の化合物は、驚くべきことに、前記の特許文献1及び2に記載の式(I)の化合物に類似する化合物と比較して極めて卓越した殺虫作用を現す。

## 【0021】

本明細書において;

「ハロゲン」は、フルオル、クロル、ブロム及びヨードを示し、好ましくはフルオル、クロル及びブロムを示す。

## 【0022】

「アルキル」は、例えば、メチル、エチル、n-もしくはiso-プロピル、n-、iso-、sec-もしくはtert-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル等の直鎖状又は分枝状のC<sub>1-12</sub>アルキルを示し、好ましくはC<sub>1-6</sub>アルキルを示す。

## 【0023】

「ハロアルキル」、「アルコキシカルボニル」、「アルコキシカルボニルアルキル」及び「アルコシアルキル」の各アルキル部分は、上記「アルキル」で説明したと同様のものを例示することができる。

## 【0024】

「アルケニル」は、例えば、ビニル、アリル、1-プロペニル、イソプロペニル、2-ブテニル、2-ペンテニル、2-ヘキセニル等の直鎖状又は分枝状のC<sub>2-6</sub>アルケニルを示し、好ましくはC<sub>2-4</sub>アルケニルを示す。

## 【0025】

「アルキニル」は、例えば、エチニル、プロパルギル、1-プロピニル、1-、2-もしくは3-ブチニル等の直鎖状又は分枝状のC<sub>2</sub>-6アルキニルを示し、好ましくはC<sub>2</sub>-4アルキニルを示す。

## 【0026】

「アリール」は、例えば、フェニル、ナフチル等のC<sub>6</sub>-10芳香族炭化水素環式基を示し、好ましくはフェニルを示す。

## 【0027】

「アラルキル」は、例えば、ベンジル、 $\alpha$ -メチルベンジル、2-フェニルエチル、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル等を示し、好ましくはベンジルを示す。

## 【0028】

「ヘテロ環式基」は、N、O及びSより選ばれる少なくとも1個、好ましくは1~3個のヘテロ原子を含む飽和もしくは不飽和の5~6員のヘテロ環式基を示し、例えば、フリル、チエニル、ピロリル、ピロリジニル、テトラヒドロフリル、テトラヒドロチエニル、ピラゾリル、イミダゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、イソオキサゾリル、オキサゾリル、イソチアゾリル、チアゾリル、ピリジル、ピリミジニル、ピペリジニル、ピラジニル、ピラニル、テトラヒドロピラニル、テトラヒドロチオピラニル、チオピラニル等を示す。

## 【0029】

「縮合二環式炭化水素基」は、例えば、インデニル、インダニル、テトラヒドロナフチル等の縮合二環式C<sub>9</sub>-10炭化水素基を示し、好ましくはインダニル、テトラヒドロナフチルを示す。

## 【0030】

「アラルキルオキシカルボニル」のアラルキル部分は、前記「アラルキル」で説明したと同様のものを例示することができる。

## 【0031】

「シクロアルキル」は、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルのC<sub>3</sub>-8シクロアルキルを示し、好ましくはC<sub>5</sub>-7シクロアルキルを示し、特にシクロヘキシルが好適である。

## 【0032】

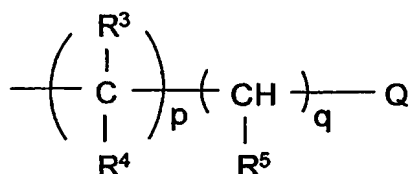
本発明の式(I)の化合物において、

WがO又はSを示し、

R<sup>1</sup>が

## 【0033】

【化8】



## 【0034】

を示し、ここで

R<sup>3</sup>は水素又はC<sub>1</sub>-4アルキルを示し、

R<sup>4</sup>は水素、C<sub>1</sub>-4アルキル、ハロ-C<sub>1</sub>-4アルキル、フェニル又はC<sub>1</sub>-4アルコキシカルボニルを示し、

R<sup>5</sup>は水素又はC<sub>1</sub>-4アルキルを示し、

pは0又は1を示し、

qは0又は1を示し、そして

QはC<sub>2</sub>-6アルケニル、C<sub>2</sub>-6アルキニル、場合によりC<sub>1</sub>-4アルコキシ、C

1-4 アルキルチオ、ハロゲン、シアノ、C<sub>1</sub>-4 アルキル、C<sub>2</sub>-4 アルケニル、ニトロ、ハロー-C<sub>1</sub>-4 アルキル、フェノキシ、場合により置換されていてもよいフェニル及びN、O又はSを含む5-6員のヘテロ環式基よりなる群から選ばれる少なくとも1つの基により置換されていてもよいアリール、N、O及びSよりなる群から選ばれる少なくとも1個のヘテロ原子を含み且つ場合によりハロー-C<sub>1</sub>-2 アルキル、C<sub>1</sub>-4 アルコキシカルボニル又はオキソにより置換されていてもよい5又は6員のヘテロ環式基、4-フェニルシクロヘキシル、縮合二環式C<sub>9</sub>-10 炭化水素基又はトリメチルシリルを示し、

R<sup>2</sup> が水素、C<sub>1</sub>-6 アルキル、C<sub>2</sub>-6 アルケニル、ベンジル、シアノメチル、C<sub>1</sub>-4 アルコキシカルボニル-C<sub>1</sub>-4 アルキル、ベンジルオキシカルボニル、C<sub>1</sub>-4 アルキルカルボニル、C<sub>1</sub>-4 アルコキシ-C<sub>1</sub>-2 アルキル又はフェニルを示し、そして

mが0又は1を示す、

場合の化合物を好適なものとして挙げるができる。

#### 【0035】

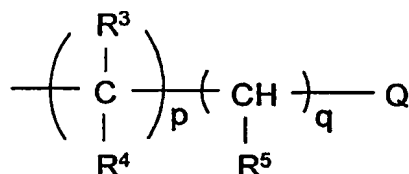
中でも、式(I)の化合物において、

WがO又はSを示し、

R<sup>1</sup> は

#### 【0036】

##### 【化9】



#### 【0037】

を示し、ここで

R<sup>3</sup> は水素又はメチルを示し、

R<sup>4</sup> は水素、メチル、トリクロロメチル、トリフルオロメチル、フェニル又はメトキシカルボニルを示し、

R<sup>5</sup> は水素又はメチルを示し、

pは0又は1を示し、

qは0又は1を示し、そして

QはC<sub>2</sub>-4 アルケニル、C<sub>2</sub>-4 アルキニル、場合によりメトキシ、メチルチオ、フルオル、クロル、ブロム、ヨード、シアノ、メチル、ビニル、ニトロ、トリフルオロメチル、フェノキシ、フェニル、クロル置換フェニル、トリル及びチエニルよりなる群から選ばれる少なくとも1つの基により置換されていてもよいフェニル、フリル、チエニル、トリフルオロメチルピラゾリル、ピリジル、トリフルオロメチルピリジル、テトラヒドロピラニル、テトラヒドロチオピラニル、ピペリジニル、1-(tert-ブトキシカルボニル)-4-ピペリジニル、ピロリジニルテトラヒドロフリル、1,1-ジオキソ-テトラヒドロチオピラニル、4-フェニルシクロヘキシル、インダニル、テトラヒドロナフチル又はトリメチルシリルを示し、

R<sup>2</sup> が水素、C<sub>1</sub>-4 アルキル、C<sub>2</sub>-4 アルケニル、ベンジル、シアノメチル、C<sub>1</sub>-2 アルコキシカルボニルメチル、ベンジルオキシカルボニル、アセチル、C<sub>1</sub>-2 アルコキシメチル又はフェニルを示し、そして

mが0を示す、

場合の化合物が特に好適である。

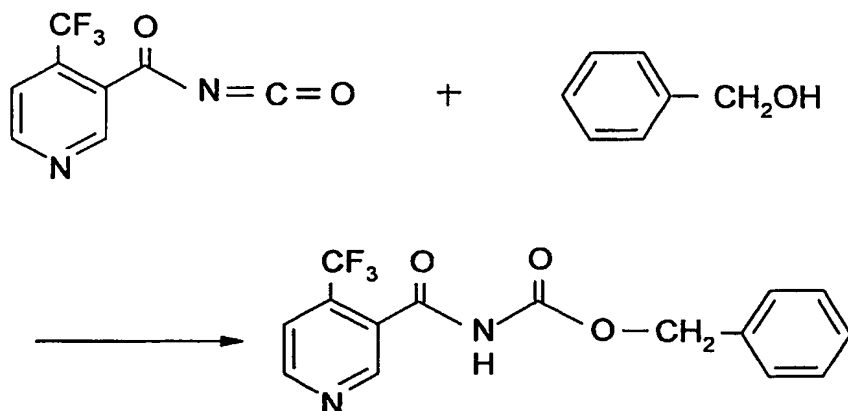
#### 【0038】

本発明の式(I)の化合物を製造するための製法a)は、原料として、例えば、4-トリフルオロメチルニコチノイルイソシアネートとベンジルアルコールを用いる場合、下記

の反応式で表すことができる。

【0039】

【化10】

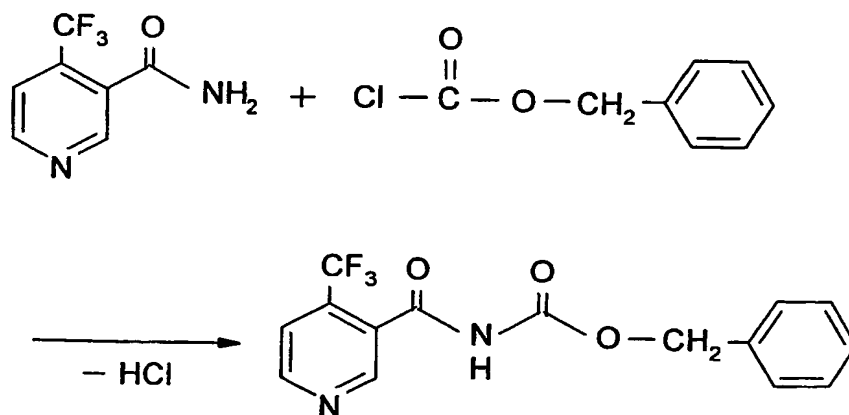


【0040】

本発明の式 (I) の化合物を製造するための製法 b) は、原料として、例えば、4-トリフルオロメチルニコチンアミドとクロルギ酸ベンジルエステルを用いる場合、下記の反応式で表すことができる。

【0041】

【化11】

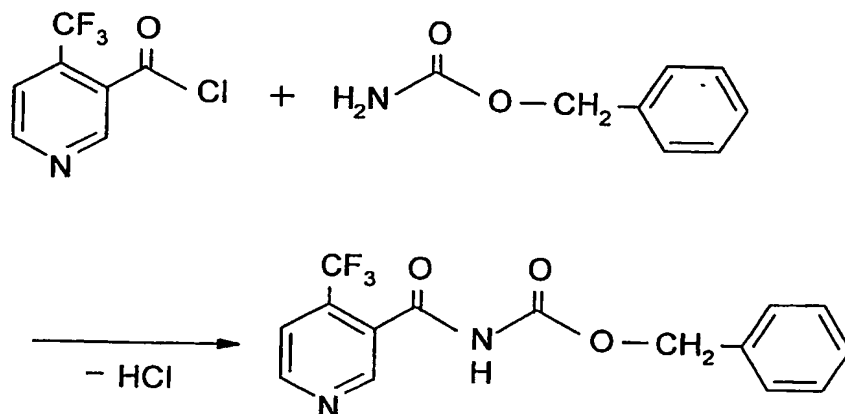


【0042】

本発明の式 (I) の化合物を製造するための製法 c) は、原料として、例えば、4-トリフルオロメチルニコチノイルクロライドとカルバミン酸ベンジルエステルを用いる場合、下記反応式で表すことができる。

【0043】

## 【化12】

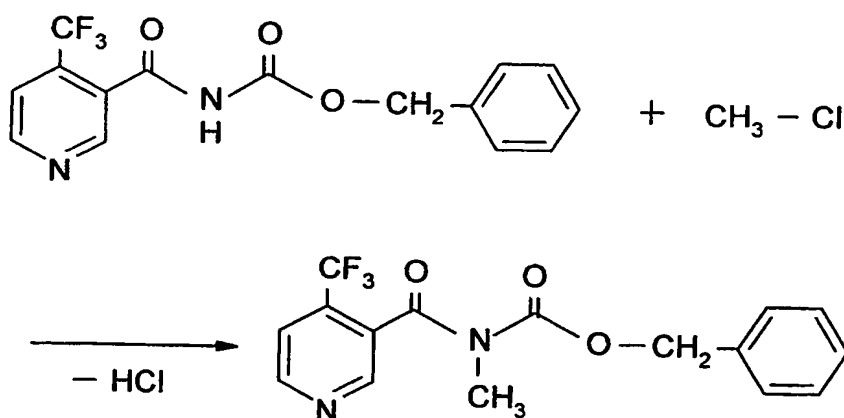


## 【0044】

本発明の式(I)の化合物を製造するための製法d)は、原料として、例えば、ベンジル N-(4-トリフルオロメチル-3-ピリジルカルボニル)カーバメートと、メチルクロライドを用いる場合、下記反応式で表すことができる。

## 【0045】

## 【化13】

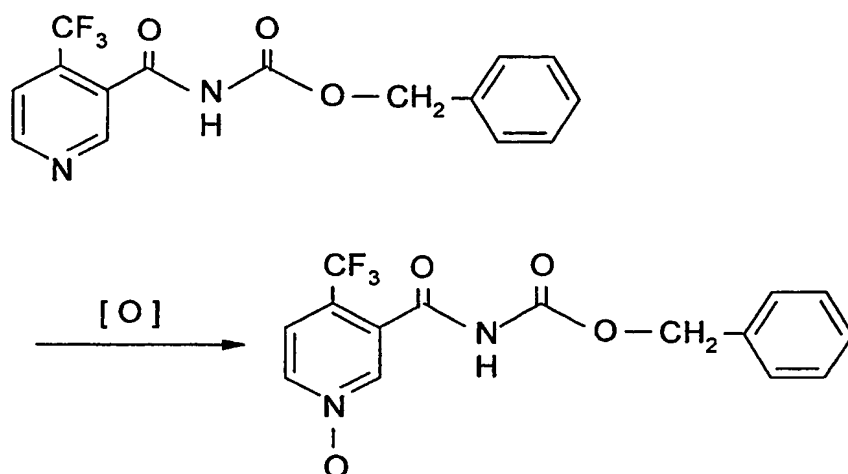


## 【0046】

本発明の式(I)の化合物を製造するための製法e)は、原料として、例えば、ベンジル N-(4-トリフルオロメチル-3-ピリジルカルボニル)カーバメートと酸化剤としてm-クロロ過安息香酸を用いる場合、下記反応式で表すことができる。

## 【0047】

## 【化 14】



## 【0048】

製法 a) における式 (II) の化合物は、例えば、J. Med. Chem., 1630 頁 (1991 年)、J. Chem. Soc., 153 頁 (1958 年) に記載の方法に従って容易に得られるものである。

## 【0049】

また、式 (III) の化合物は有機化学の分野でよく知られたアルコール類であり、代表例として下記のものを挙げることができる：

プロパルギルアルコール、1-メチルプロパルギルアルコール、1,1-ジメチルプロパルギルアルコール、2-ブチン-1-オール、2-ペンチン-1-オール、アリルアルコール、ベンジルアルコール、 $\alpha$ -メチルベンジルアルコール、フェノール、2-フェニル-イソプロパノール、トリメチルシリルメタノール、2-(トリメチルシリル)エタノール、3-フリルメタノール、2-フリルメタノール、2-チエニルメタノール、2-メトキシベンジルアルコール、3-メトキシベンジルアルコール、4-メトキシベンジルアルコール、4-ビニルベンジルアルコール、4-メチルチオベンジルアルコール、2-クロロベンジルアルコール、3-クロロベンジルアルコール、4-クロロベンジルアルコール、2-ピリジルメチルアルコール、3-ピリジルメチルアルコール、4-ピリジルメチルアルコール、3-シアノベンジルアルコール、4-メチルベンジルアルコール、2,4-ジクロロベンジルアルコール、2,6-ジクロロベンジルアルコール、2-ブromoベンジルアルコール、3-ブromoベンジルアルコール、4-ブromoベンジルアルコール、2-ニトロベンジルアルコール、3-ニトロベンジルアルコール、1-フェニル-2,2,2-トリフルオロエタノール、ジフェニルメタノール、2-トリフルオロメチルベンジルアルコール、3-トリフルオロメチルベンジルアルコール、4-トリフルオロメチルベンジルアルコール、2-フルオロベンジルアルコール、3-フルオロベンジルアルコール、4-フルオロベンジルアルコール、4-ニトロベンジルアルコール、 $\alpha$ -メトキシカルボニル-ベンジルアルコール、3-ヨードベンジルアルコール、5-トリフルオロメチル-2-ピリジルメタノール、3-フェノキシベンジルアルコール、4-フェノキシベンジルアルコール、2-メチルベンジルアルコール、3-メチルベンジルアルコール、2,4-ジメチルベンジルアルコール、4-ビフェニルメタノール、1-ナフチルメタノール、2-ナフチルメタノール、2,2-ジメチル-3-フェニルプロパノール、1-フェニル-2,2,2-トリクロロエタノール、2-フェネチルアルコール、2-フェニルプロパノール、1-インダニルアルコール、2-インダニルアルコール、1-(1,2,3,4-テトラヒドロナフチル)アルコール、2-(1,2,3,4-テトラヒドロナフチル)アルコール、4-テトラヒドロピラニルアルコール、4-テトラヒドロチオピラニルアルコール、4-ピペリジニルアルコール、2-ピロリジニルアルコール、3-ピロリジニルアルコール、2-テトラヒドロフルフリルアルコール、4-フェニル-シクロヘキシルアル

コール、4-(2-チエニル)ベンジルアルコール、4-(4-クロロフェニル)ベンジルアルコール等。

【0050】

上記例示のアルコール類のうち、例えば、4-テトラヒドロチオピラニルアルコール、2-(1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフチル)アルコール、4-フェノキシベンジルアルコールは、例えば、それらの相当する既知のケトン類を水素化ホウ素ナトリウムを用いて還元することにより容易に得ることができる。

【0051】

製法b)における4-トリフルオロメチルニコチンアミドは、例えば、特開平6-321903号公報に記載される既知化合物である。

【0052】

また、式(IV)の化合物は、有機化学の分野でよく知られたクロルギ酸エステルであり、一般的には、第三級アミンの存在下でホスゲンを相当するアルコール類と反応させることにより容易に得ることができる。

【0053】

製法c)における4-トリフルオロメチルニコチノイルクロライドは、例えば、既知の4-トリフルオロメチルニコチン酸と塩化チオニルとの反応により容易に得ることができる。

【0054】

また、式(V)の化合物は、有機化学でよく知られたカルバミン酸エステル類であり、既知の方法で得ることができる。

【0055】

製法d)における式(Ia)の化合物は、製法a)、b)(W=Oのとき)又はc)(W=Oのとき)により得られる本発明の式(I)におけるR<sup>2</sup>が水素を示す場合の化合物である。

【0056】

また、式(VI)の化合物は、有機化学の分野でよく知られたハロゲン化物であり、代表例として下記のことを挙げるができる：

クロロメチルエチルエーテル、アセチルクロライド、ベンジルクロロホルメート、エチルプロモアセテート、ベンジルプロマイド、アリルプロマイド、エチルヨードライド等。

【0057】

製法e)における式(Ie)の化合物は、本発明の式(I)におけるm=0の場合の化合物である。

【0058】

また、酸化に用いる酸化剤の代表例としては、前記したとおり、m-クロロ過安息香酸を挙げるができる。

【0059】

前記製法a)は、例えば、J. Chem. Soc., 1091頁(1957年)及び同4458頁(1956年)に記載の方法に従って行うことができる。

【0060】

製法a)の反応は適当な希釈剤を単独又は混合して実施することができ、その際に使用される希釈剤の例としては、脂肪族、環脂肪族および芳香族炭化水素類(場合によっては塩素化されてもよい)、例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、リグロイン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタン、クロルベンゼン、ジクロロベンゼン等；エーテル類、例えば、エチルエーテル、メチルエチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、ジオキサン、ジメトキシエタン(DME)、テトラヒドロフラン(THF)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DGM)等；ニトリル類、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル等；酸アミド類、例えば、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMA)、N-メチルピロリドン、1, 3-ジメチル-

2-イミダゾリジノン、ヘキサメチルフォスフォリクトリアミド (HMPA) 等を挙げることができる。

【0061】

製法a)の反応は実質的に広い温度範囲内において実施することができる。一般には、約0～約100℃、好ましくは約0～約50℃の間で実施することができる。また、該反応は常圧下で行うことが望ましいが、場合によっては加圧下または減圧下で操作することもできる。

【0062】

製法a)を実施するにあたっては、例えば、式(II)の化合物1モルに対し、希釈剤例えば1, 2-ジクロロエタン中で、1モル量ないし若干の過剰モル量の式(III)の化合物を反応させることによって目的化合物を得ることができる。

【0063】

前記製法b)、c)、d)及びe)は、上記製法a)で挙げた希釈剤の内、ジメチルホルムアミドを除く希釈剤を用いて、同様の反応条件下で実施することができる。

【0064】

製法b)は、例えば、J. Med. Chem., 2504頁(1991年)に記載の方法に従い、

製法c)は、例えば、J. Chem. Soc., 451頁(1964年)に記載の方法に従い、

製法d)は、例えば、Heterocycles, 373頁(1987年)に記載の方法に従い、そして

製法e)は、例えば、J. Med. Chem., 2925頁(1995年)に記載の方法に従い、それぞれ実施することができる。

【0065】

製法b)、c)及びd)は、更に、塩基の存在下で行うことができ、その際に使用しうる塩基の例としては、アルカリ金属の炭酸塩、例えば、炭酸カリウム；第3級アミン類、N, N-ジアルキルアニリン類及びピリジン類、例えば、トリエチルアミン、1, 1, 4, 4-テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)、1, 4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタン(DABCO)、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデカ-7-エン(DBU)等を挙げることができる。

【0066】

本発明の式(I)の化合物は強力な殺虫作用を現す。従って、本発明の化合物は殺虫剤として使用することができる。そして、本発明の活性化合物は、栽培植物に対し薬害を与えることなく、有害昆虫に対する確な防除効果を発揮する。また、本発明の化合物は、広範な種々の害虫、例えば、有害な吸汁性昆虫、かむ昆虫およびその他の植物寄生害虫、貯蔵害虫、衛生害虫等の防除のために使用することができ、それらの駆除撲滅のために適用することができる。

【0067】

そのような害虫類の例としては、以下の如き害虫類を例示することができる。昆虫類として、

鞘翅目害虫、例えば、

アズキゾウムシ(*Callosobruchus chinensis*)、コクゾウムシ(*Sitophilus zeamais*)、コクヌストモドキ(*Tribolium castaneum*)、オオニジユウヤホシテントウ(*Epilachna vigintioctomaculata*)、トビイロムナボソコメツキ(*Agriotes fuscicollis*)、ヒメコガネ(*Anomala rufocuprea*)、コロラドポテトビートル(*Leptinotarsa decemlineata*)、ジアプロ

テイカ (*Diabrotica* spp.)、マツノマダラカミキリ (*Monochamus alternatus*)、イネミズゾウムシ (*Lissorhoptrus oryzophilus*)、ヒラタキクイムシ (*Lyctus brunneus*) ;

鱗翅目害虫、例えば、

マイマイガ (*Lymantria dispar*)、ウメケムシ (*Malacosoma neustria*)、アオムシ (*Pieris rapae*)、ハスモンヨトウ (*Spodoptera litura*)、ヨトウ (*Mamestra brassicae*)、ニカメイチュウ (*Chilo suppressalis*)、アワノメイガ (*Pyrausta nubilalis*)、コナマダラメイガ (*Ephestia cautella*)、コカクモンハマキ (*Adoxophyes orana*)、コドリंगा (*Carpocapsa pomonella*)、カブラヤガ (*Agrotis fucosa*)、ハチミツガ (*Galleria mellonella*)、コナガ (*Plutella maculipennis*)、ヘリオティス (*Heliothis virescens*)、ミカンハモグリガ (*Phyllocnistis citrella*) ;

半翅目害虫、例えば、

ツマグロヨコバイ (*Nephotettix cincticeps*)、トビイロウンカ (*Nilaparvata lugens*)、クワコナカイガラムシ (*Pseudococcus comstocki*)、ヤノネカイガラムシ (*Unaspis yanone nsis*)、モモアカアブラムシ (*Myzus persicae*)、リンゴアブラムシ (*Aphis pomi*)、ワタアブラムシ (*Aphis gossypii*)、ニセダイコンアブラムシ (*Rhopalosiphum pseudobrassicas*)、ナシゲンバイ (*Stephanitis nashi*)、アオカメムシ (*Nazara* spp.)、トコジラミ (*Cimex lectularius*)、オンシツコナジラミ (*Trialeurodes vaporariorum*)、キジラミ (*Psylla* spp.)、シルバーリーフコナジラミ (*Bemisia argentifolii*) ;

直翅目害虫、例えば、

チヤバネゴキブリ (*Blatella germanica*)、ワモンゴキブリ (*Periplaneta americana*)、ケラ (*Gryllotalpa africana*)、バツタ (*Locusta migratoria migratoriodes*) ;

アザミウマ目害虫、例えば、

ミナミキイロアザミウマ (*Thrips palmi* Karny)、ミカンキイロアザミウマ (*Frankliniella occidentalis*) ;

等翅目害虫、例えば、

ヤマトシロアリ (*Reticulitermes speratus*)、イエシロアリ (*Coptotermes formosanus*) ;

双翅目害虫、例えば、

イエバエ (*Musca domestica*)、ネツタイシマカ (*Aedes aegypti*)、タネバエ (*Hylemia platura*)、アカイエカ (*Culex pipiens*)、シナハマダラカ (*Anopheles sinensis*)、コガタアカイエカ (*Culex tritaeniorhynchus*)、

等を挙げることができる。

#### 【0068】

更に、獣医学の医薬分野において、本発明の化合物は、種々の有害な動物寄生虫（内部および外部寄生虫）、例えば、昆虫類およびぜん虫に対して有効に使用することができる。そのような動物寄生虫の例としては、以下の如き害虫を例示することができる。

昆虫類としては、例えば、

ウマバエ (*Gastrophilus* spp.)、サシバエ (*Stomoxys* spp.)、ハジラミ (*Trichodectes* spp.)、サシガメ (*Rhodnius*

s spp.)、イヌノミ (*Ctenocephalides canis*) 等を挙げることができる。

【0069】

本発明ではこれらすべてを包含する虫類に対する殺虫作用を有する物質を殺虫剤と呼ぶことがある。

【0070】

本発明の式(I)の活性化合物は、殺虫剤として使用する場合、通常の製剤形態にすることができる。製剤形態としては、例えば、液剤、乳剤、水和剤、粒状水和剤、懸濁剤、粉剤、泡沫剤、ペースト、錠剤、粒剤、エアゾール、活性化合物浸潤—天然及び合成物、マイクロカプセル、種子用被覆剤、燃焼装置を備えた製剤（例えば、燃焼装置としては、くん蒸及び煙霧カートリッジ、かん、コイルなど）、ULV [コールドミスト (cold mist) ウォームミスト (warm mist)] 等を挙げることができる。

【0071】

これらの製剤はそれ自体既知の方法で製造することができ、例えば、活性化合物を、展開剤、即ち、液体希釈剤；液化ガス希釈剤；固体希釈剤又は担体と、そして場合によっては界面活性剤、即ち、乳化剤及び／又は分散剤及び／又は泡沫形成剤を用いて混合することによって製造することができる。

【0072】

展開剤として水を用いる場合には、例えば、有機溶媒を補助溶媒として使用することもできる。

【0073】

液体希釈剤又は担体としては、例えば、芳香族炭化水素類（例えば、キシレン、トルエン、アルキルナフタレン等）、クロル化芳香族又はクロル化脂肪族炭化水素類（例えば、クロロベンゼン類、塩化エチレン類、塩化メチレン等）、脂肪族炭化水素類 [例えば、シクロヘキサン等、パラフィン類（例えば、鉱油留分等）]、アルコール類（例えば、ブタノール、グリコール及びそれらのエーテル、エステル等）、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等）、強極性溶媒（例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等）および水を挙げることができる。

【0074】

液化ガス希釈剤又は担体は、常温常圧ではガスであるもの、例えば、ブタン、プロパン、窒素ガス、二酸化炭素、ハロゲン化炭化水素類のようなエアゾール噴射剤を挙げることができる。

【0075】

固体希釈剤としては、例えば、粉碎天然鉱物（例えば、カオリン、クレイ、タルク、チャーク、石英、アタパルガイト、モンモリロナイト、珪藻土等）、粉碎合成鉱物（例えば、高分散ケイ酸、アルミナ、ケイ酸塩等）等を挙げることができる。

【0076】

粒剤のための固体担体としては、例えば、粉碎且つ分別された岩石（例えば、方解石、大理石、軽石、海泡石、白雲石等）、無機及び有機物粉の合成粒、有機物質（例えば、おがくず、ココヤシの実のから、とうもろこしの穂軸、タバコの茎等）の細粒体等を挙げることができる。

【0077】

乳化剤及び／又は泡沫剤としては、例えば、非イオン性及び陰イオン性乳化剤 [例えば、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルコールエーテル（例えば、アルキルアリアルポリグリコールエーテル）、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アリアルスルホン酸塩等]、アルブミン加水分解生成物等を挙げることができる。

【0078】

分散剤としては、例えば、リグニンサルファイト廃液、メチルセルロース等が包含され

る。

【0079】

固着剤も、製剤（粉剤、粒剤、乳剤）に使用することができ、該固着剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、天然及び合成ポリマー（例えば、アラビアゴム、ポリビニルアルコールそしてポリビニルアセテート等）などを挙げることができる。

【0080】

着色剤を使用することもでき、該着色剤としては、例えば、無機顔料（例えば、酸化鉄、酸化チタン、プルシアンブルーなど）、アリザリン染料、アゾ染料又は金属フタロシアニン染料のような有機染料、そして更に、鉄、マンガン、ボロン、銅、コバルト、モリブデン、亜鉛の塩のような微量元素等を挙げることができる。

【0081】

該製剤は、一般には、前記活性成分を 0.1～95 重量%、好ましくは 0.5～90 重量%の範囲内の量で含有することができる。

【0082】

本発明の式（I）活性化合物は、それらの商業上有用な製剤及び、それらの製剤から調製された使用形態で、他の活性化合物、例えば、殺虫剤、毒餌、殺菌剤、殺ダニ剤、殺センチュウ剤、殺カビ剤、生長調整剤、除草剤等との混合剤として存在することもできる。ここで、上記殺虫剤としては、例えば、有機リン剤、カーバメート剤、カーボキシレート系薬剤、クロル化炭化水素系薬剤、微生物により生産される殺虫性物質等を挙げることができる。

【0083】

さらに、本発明の式（I）の活性化合物は、協力剤との混合剤としても存在することができ、かかる製剤及び使用形態としては商業上有用なものを挙げることができる。該協力剤はそれ自体活性である必要はなく、活性化合物の作用を増強する化合物である。

【0084】

本発明の式（I）の活性化合物の商業上有用な使用形態における含有量は、広い範囲内で変えることができる。

【0085】

本発明の式（I）の活性化合物の使用上の濃度は、例えば、0.0000001～100 重量%、好ましくは 0.00001～1 重量%の範囲内とすることができる。

【0086】

本発明の式（I）の化合物は使用形態に適合した通常の方法で使用するすることができる。

【0087】

本発明の活性化合物は、衛生害虫、貯蔵物に対する害虫に使用するに際して、石灰物質上のアルカリに対する良好な安定性を有しており、しかも木材及び土壌における優れた残効性を示す。

【0088】

次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれのみに限定されるのではない。

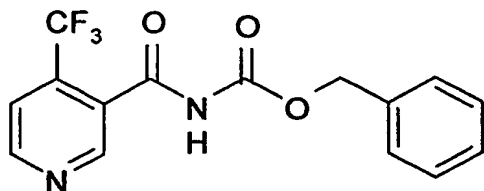
【実施例】

【0089】

合成例 1

【0090】

【化 15】



## 【0091】

オキサリルクロライド (0.14 ml) を室温で4-トリフルオロメチルニコチンアミド (0.2 g) の1, 2-ジクロロエタン懸濁溶液中 (10 ml) に加えた後、2時間加熱還流した。減圧下で溶媒を留去し、残渣を塩化メチレンに溶解した。ベンジルアルコール (0.11 g) を加え、室温で2時間攪拌した。減圧下で溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィ (ヘキサン: 酢酸エチル = 3 : 1) にて分離精製し、ベンジル N- (4-トリフルオロメチル-3-ピリジルカルボニル) カーバメート (0.24 g) を得た。

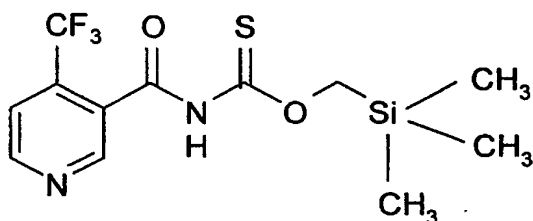
## 【0092】

$^1\text{H-NMR}$ : 8.85 (1H, d)、8.72 (1H, s)、7.94 (1H, br s)、7.56 (1H, d)、7.4-7.2 (5H, m)、5.11 (2H, s)

## 合成例2

## 【0093】

## 【化16】



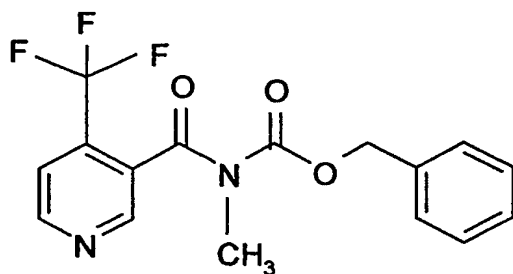
## 【0094】

4-トリフルオロメチルニコチン酸 (1 g) と触媒量のN, N-ジメチルホルムアミドの塩化メチレン溶液中にオキサリルクロライド (0.5 ml) を加え、室温で1時間攪拌した。減圧下で溶媒を留去し、残渣をトルエンに溶解した。その溶液に炭酸カリウム (0.5 g) とテトラブチルアンモニウム チオシアネート (1.89 g) を加え、30分間攪拌した。トリメチルシリルメタノール (0.66 ml) を加え、室温で1時間攪拌した。反応液を酢酸エチルで希釈した後、水、1N塩酸、飽和食塩水で洗浄して、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィ (ヘキサン: 酢酸エチル = 5 : 1) にて分離精製して、トリメチルシリルメチル N- (4-トリフルオロメチル-3-ピリジルカルボニル) チオカーバメート (0.77 g) を得た。mp.: 105-107°C

## 合成例3

## 【0095】

## 【化17】



## 【0096】

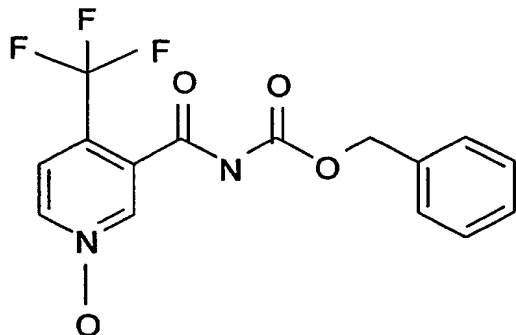
60%水素化ナトリウム (36 mg) をN, N-ジメチルホルムアミド中に懸濁させて、ベンジル N- (4-トリフルオロメチル-3-ピリジルカルボニル) カーバメート (

0.4 g) の N, N-ジメチルホルムアミド溶液をゆっくりと加えた。室温で 30 分間攪拌した後、よう化メチル (0.35 g) を加え、室温で 1 時間攪拌した。反応液を酢酸エチルで希釈し、飽和食塩水で洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下、溶媒を留去して、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィ (ヘキサン: 酢酸エチル = 6:1) にて分離精製して、ベンジル N-メチル-N-(4-トリフルオロメチル-3-ピリジルカルボニル) カーバメート (0.33 g) を得た。n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1.5185

#### 合成例 4

【0097】

【化18】



【0098】

m-クロロ過安息香酸 (0.27 g) を、ベンジル N-(4-トリフルオロメチル-3-ピリジルカルボニル) カーバメート (0.3 g) の塩化メチレン溶液中にゆっくりと加えた。室温で 12 時間攪拌した後、反応液を飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で溶媒を留去し、得られた結晶をトルエンで再結晶し、ベンジル (1-オキシ-4-トリフルオロメチル-3-ピリジルカルボニル) カーバメート (0.18 g) を得た。mp.: 204~205℃

上記合成例と同様の方法により得られる本発明の式 (I) の化合物を、上記合成例に示した化合物と共に下記第 1 表に示す。

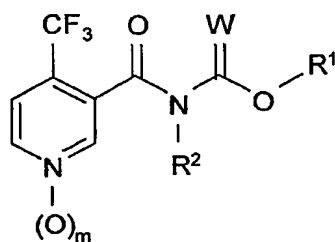
【0099】

表中、Ph はフェニルを示し、Me はメチルを示し、Et はエチルを示し、tert-Bu は tert-ブチルを示し、Fu はフリルを示し、Th はチエニルを示し、Py はピリジルを示し、Nap はナフチルを示し、Pz はピラゾリルを示し、Pip はピペリジニルを示し、Pyr はピロリジニルを示し、c-Hex はシクロヘキシルを示す。

【0100】

【表 1】

第 1 表



| 化合物 No. | W | R <sup>2</sup> | R <sup>1</sup>  | m | mp.°C/n <sub>D</sub> <sup>20</sup> /NMR |
|---------|---|----------------|---|---|---|
| 1       | O | H              | CH <sub>2</sub> Ph  | 0 | a                                       |
| 2       | O | H              | Ph  | 0 | b                                       |
| 3       | O | H              | CH(CH <sub>3</sub> )Ph  | 0 | 116—118                                 |
| 4       | O | H              | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ph                               | 0 | 140—141                                 |
| 5       | O | H              | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 0 | 107—108                                 |
| 6       | O | H              | CH <sub>2</sub> (3-Fu)  | 0 | 105—106                                 |
| 7       | O | H              | CH <sub>2</sub> (2-Fu)  | 0 | 85—87                                   |
| 8       | O | H              | CH <sub>2</sub> (2-Th)  | 0 | 116—117                                 |
| 9       | O | H              | CH <sub>2</sub> (3-Th)  | 0 | 90—92                                   |
| 10      | O | H              | CH <sub>2</sub> (2-MeO-Ph)  | 0 | 101—104                                 |
| 11      | O | H              | CH <sub>2</sub> (3-MeO-Ph)  | 0 | 122—124                                 |
| 12      | O | H              | CH <sub>2</sub> (4-MeS-Ph)  | 0 | 101—103                                 |
| 13      | O | H              | CH <sub>2</sub> (4-MeO-Ph)  | 0 | 118—119                                 |
| 14      | O | H              | CH <sub>2</sub> (2-Cl-Ph)   | 0 | 133—135                                 |
| 15      | O | H              | CH <sub>2</sub> (3-Cl-Ph)   | 0 | 92—97                                   |
| 16      | O | H              | CH <sub>2</sub> (4-Cl-Ph)   | 0 | 113—114                                 |
| 17      | O | H              | CH <sub>2</sub> (2-Py)  | 0 | 1.5240                                  |
| 18      | O | H              | CH <sub>2</sub> (3-Py)  | 0 | 156—157                                 |

【0101】

【表 2】

第1表 (続)

| 化合物 No. | W | R <sup>2</sup>                     | R <sup>1</sup>                                    | m | mp. °C/ n <sub>D</sub> <sup>20</sup> /NMR |
|---------|---|------------------------------------|---|---|---|
| 19      | O | H                                  | CH <sub>2</sub> (4-Py)                            | 0 | 91-106                                    |
| 20      | O | H                                  | CH <sub>2</sub> (3-CN-Ph)                         | 0 | 121-122                                   |
| 21      | O | CH <sub>2</sub> CN                 | CH <sub>2</sub> Ph                                | 0 | 90-93                                     |
| 22      | O | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>2</sub> Ph                                | 0 | 1.5185                                    |
| 23      | O | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>    | CH <sub>2</sub> Ph                                | 0 | 1.5190                                    |
| 24      | O | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> | CH <sub>2</sub> Ph                                | 0 | 1.5185                                    |
| 25      | O | CH <sub>2</sub> Ph                 | CH <sub>2</sub> Ph                                | 0 | 1.5490                                    |
| 26      | O | CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et | CH <sub>2</sub> Ph                                | 0 | 1.5063                                    |
| 27      | O | CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph | CH <sub>2</sub> Ph                                | 0 | 1.5445                                    |
| 28      | O | H                                  | CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 0 | 97-99                                     |
| 29      | O | H                                  | CH <sub>2</sub> (4-Me-Ph)                         | 0 | c   |
| 30      | O | H                                  | CH <sub>2</sub> (2,4-diCl-Ph)                     | 0 | 158-160                                   |
| 31      | O | H                                  | CH <sub>2</sub> (2,6-diCl-Ph)                     | 0 | 154-156                                   |
| 32      | O | H                                  | CH <sub>2</sub> (2-Br-Ph)                         | 0 | d   |
| 33      | O | H                                  | CH <sub>2</sub> (2-NO <sub>2</sub> -Ph)           | 0 | e   |
| 34      | O | H                                  | CH <sub>2</sub> (3-NO <sub>2</sub> -Ph)           | 0 | 121-122                                   |
| 35      | O | H                                  | CH(CF <sub>3</sub> )Ph                            | 0 | 84-91                                     |
| 36      | O | H                                  | CH(Ph)Ph  | 0 | 121-122                                   |
| 37      | O | H                                  | CH <sub>2</sub> (2-CF <sub>3</sub> -Ph)           | 0 | 127-130                                   |
| 38      | O | H                                  | CH <sub>2</sub> (3-CF <sub>3</sub> -Ph)           | 0 | 96  |
| 39      | O | H                                  | CH <sub>2</sub> (4-CF <sub>3</sub> -Ph)           | 0 | 132-133                                   |
| 40      | O | H                                  | CH <sub>2</sub> (2-F-Ph)                          | 0 | 97-100                                    |
| 41      | O | H                                  | CH <sub>2</sub> (3-F-Ph)                          | 0 | 114-115                                   |
| 42      | O | H                                  | CH <sub>2</sub> (4-F-Ph)                          | 0 | 130-133                                   |

【0102】

【表 3】

第1表 (続)

| 化合物 No. | W | R <sup>2</sup>      | R <sup>1</sup>                              | m | mp.°C/n <sub>D</sub> <sup>20</sup> /NMR |
|---------|---|---------------------|---|---|---|
| 43      | O | H                   | CH <sub>2</sub> (4-NO <sub>2</sub> -Ph)     | 0 | f                                       |
| 44      | O | H                   | CH(CO <sub>2</sub> Me)Ph                    | 0 | 55-61                                   |
| 45      | O | H                   | CH <sub>2</sub> (3-1-Ph)                    | 0 | g                                       |
| 46      | O | H                   | CH <sub>2</sub> (2-(5-CF <sub>3</sub> -Py)) | 0 | h                                       |
| 47      | O | COCH <sub>3</sub>   | CH <sub>2</sub> Ph                          | 0 | i                                       |
| 48      | O | CH <sub>2</sub> OEt | CH <sub>2</sub> Ph                          | 0 | 1.5085                                  |
| 49      | O | H                   | CH <sub>2</sub> (3-Ph-O-Ph)                 | 0 | 88-91                                   |
| 50      | O | H                   | CH <sub>2</sub> (2-Me-Ph)                   | 0 | 129-130                                 |
| 51      | O | H                   | CH <sub>2</sub> (3-Me-Ph)                   | 0 | 113-114                                 |
| 52      | O | H                   | CH <sub>2</sub> (2,4-diMe-Ph)               | 0 | 120-121                                 |
| 53      | O | H                   | CH <sub>2</sub> (2,4,6-triMe-Ph)            | 0 | 179-180                                 |
| 54      | O | H                   | CH <sub>2</sub> (4-Ph-Ph)                   | 0 | 124-125                                 |
| 55      | O | H                   | CH <sub>2</sub> (1-Nap)                     | 0 | 147-148                                 |
| 56      | O | H                   | CH <sub>2</sub> (2-Nap)                     | 0 | 115-117                                 |
| 57      | O | H                   | CH(C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )Ph     | 0 | 165-166                                 |
| 58      | O | H                   | CH(CCl <sub>3</sub> )Ph                     | 0 | j                                       |
| 59      | O | H                   | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph          | 0 | 85-86                                   |
| 60      | O | H                   | CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )Ph      | 0 | 109-111                                 |
| 61      | O | H                   | CH <sub>2</sub> (4-tert-Bu-Ph)              | 0 | 153-155                                 |
| 62      | O | H                   | 1-インダニル                                     | 0 | 144-146                                 |
| 63      | O | H                   | 2-インダニル                                     | 0 | 148-151                                 |
| 64      | O | H                   | 1-(1,2,3,4-テトラヒドロ<br>-Nap)                  | 0 | 142-145                                 |

【0103】

【表 4】

第1表 (続)

| 化合物 No. | W | R <sup>2</sup> | R <sup>1</sup>                                    | m | mp. °C / n <sub>D</sub> <sup>20</sup> / NMR |
|---------|---|----------------|---|---|---|
| 65      | O | H              | 2-(1,2,3,4-テトラヒドロ<br>-Nap)                        | 0 | 163-171                                     |
| 66      | O | H              | 4-テトラヒドロピラニ<br>ル                                  | 0 | 1.4801                                      |
| 67      | O | H              | 4-テトラヒドロチオピ<br>ラニル                                | 0 | 1.4974                                      |
| 68      | O | H              | 4-Pip   | 0 | k   |
| 69      | O | H              | CH <sub>2</sub> (3-テトラヒドロ<br>-Fu)                 | 0 | 82-89                                       |
| 70      | O | H              | CH <sub>2</sub> (2-テトラヒドロ<br>-Fu)                 | 0 | 1.4909                                      |
| 71      | O | H              | CH <sub>2</sub> (2-テトラヒドロピ<br>ラニル)                | 0 | 1.4890                                      |
| 72      | O | H              | 3-テトラヒドロ-Fu                                       | 0 | 103-111                                     |
| 73      | O | H              | CH <sub>2</sub> (1-(3-CF <sub>3</sub> -Pyz))      | 0 | 110-113                                     |
| 74      | O | H              | CH <sub>2</sub> (2-Ph-Ph)                         | 0 | 140-142                                     |
| 75      | O | H              | CH <sub>2</sub> (3-Ph-Ph)                         | 0 | 82-88                                       |
| 76      | O | H              | CH <sub>2</sub> (4-(3'-MeO-Ph)-Ph)                | 0 | 161-163                                     |
| 77      | O | H              | CH <sub>2</sub> (4-(2'-Me-Ph)-Ph)                 | 0 | 119-121                                     |
| 78      | S | H              | Ph  | 0 |   |
| 79      | S | H              | CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 0 |   |
| 80      | S | H              | CH <sub>2</sub> Ph                                | 0 |   |
| 81      | O | H              | CH <sub>2</sub> Ph                                | 1 | 204-205                                     |
| 82      | O | H              | CH <sub>2</sub> (3-Br-Ph)                         | 0 | 100-103                                     |

【0104】

【表 5】

第1表 (続)

| 化合物 No. | W | R <sup>2</sup>      | R <sup>1</sup>   | m | mp.°C/n <sub>D</sub> <sup>20</sup> /NMR |
|---------|---|---------------------|--|---|---|
| 83      | O | H                   | CH <sub>2</sub> (4-Br-Ph)                                | 0 | 115-119                                 |
| 84      | O | H                   | 1,1-ジオキソ-テトラヒ<br>ドロ-チオピラン-4-イル                           | 0 |   |
| 85      | O | H                   | 2-Pyrr   | 0 |   |
| 86      | O | H                   | 3-Pyrr   | 0 |   |
| 87      | O | H                   | CH <sub>2</sub> (4-Ph-O-Ph)                              | 0 | 1.5549                                  |
| 88      | S | H                   | CH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>        | 0 | 105-107                                 |
| 89      | O | H                   | CH <sub>2</sub> (4-ビニル-Ph)                               |   | 91-93                                   |
| 90      | O | H                   | 4-Ph-C-Hex   | 0 | l                                       |
| 91      | O | H                   | CH <sub>2</sub> (4-(2-Th-Ph)                             | 0 | 142-143                                 |
| 92      | O | H                   | CH <sub>2</sub> (4-(4-Cl-Ph)-Ph)                         | 0 | 165-168                                 |
| 93      | O | H                   | 4-(1-tert-Bu-OCO)Pip                                     | 0 | 98-110                                  |
| 94      | O | H                   | CH <sub>2</sub> -C≡CH                                    | 0 | m                                       |
| 95      | O | H                   | CH(CH <sub>3</sub> )-C≡CH                                | 0 | n                                       |
| 96      | O | H                   | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C≡CH                  | 0 | o                                       |
| 97      | O | H                   | C(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-C≡CH | 0 | p                                       |
| 98      | O | H                   | CH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>3</sub>                       | 0 | q                                       |
| 99      | O | H                   | CH <sub>2</sub> C=CCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>       | 0 | r                                       |
| 100     | O | CH <sub>2</sub> -Ph | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>                       | 0 | s                                       |
| 101     | O | H                   | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>                       | 0 | t                                       |

【0105】

上記第1表中の a～t と註記したNMRの値は下記のとおりである。

【0106】

【表 6】

<sup>1</sup>H-NMR

|   |   |
|---|---|
| a | 8.85(1H,d), 8.72(1H,s), 7.94(1H,brs), 7.56(1H,d), 7.4-7.2(5H,m), 5.11(2H,s)   |
| b | 8.87(1H,d), 8.80(1H,s), 8.38(1H,brs), 7.59(1H,d), 7.4-7.2(3H,m), 7.1-7.0(2H,m)  |
| c | 8.83(1H,d), 8.70(1H,s), 8.25(1H,brs), 7.55(1H,d), 7.3-7.2(4H,m), 5.06(2H,s),<br>2.36(3H,s)                              |
| d | 8.84(1H,d), 8.74(1H,s), 7.96(1H,brs), 7.6-7.5(2H,m), 7.4-7.2(4H,m), 5.21(2H,s)  |
| e | 8.87(1H,d), 8.76(1H,s), 8.42(1H,brs), 8.13(1H,d), 7.7-7.5(4H,m), 5.57(2H,s)   |
| f | 8.88(1H,d), 8.74(1H,s), 8.23(2H,d), 8.14(1H,brs), 7.60(1H,d), 7.47(2H,d), 5.23(2H,s)                                    |
| g | 8.87(1H,d), 8.73(1H,s), 8.08(1H,brs), 7.7-7.5(3H,m), 7.3-7.2(1H,m), 7.10(1H,t),<br>5.04(2H,s)                           |
| h | 9.11(1H,brs), 8.9-8.8(2H,m), 8.76(1H,s), 8.0-7.9(1H,m), 7.58(1H,d), 7.44(1H,d),<br>5.31(2H,s)                           |
| i | 8.82(1H,d), 8.78(1H,s), 7.50(1H,d), 7.4-7.3(3H,m), 7.2-7.1(2H,m), 5.16(2H,s)  |
| j | 9.11(1H,Br), 8.90(1H,d), 8.75(1H,s), 7.60(1H,d), 7.5-7.3(5H,m), 6.20(1H,s)  |
| k | 8.87(1H,d), 8.73(1H,s), 7.59(1H,d), 4.9-4.7(1H,m), 3.5-2.6(5H,m), 2.0-1.8(2H,m),<br>1.7-1.5(2H,m)                       |
| l | 9.0-8.7(2H,m), 8.0-7.8(1H,m), 7.6-7.5(1H,m), 7.4-7.1(5H,m), 5.1-4.6(1H,m),<br>2.6-1.4(10H,m)                            |
| m | δ: 8.89 (1H, d), 8.75 (1H, s), 8.22 (1H, s), 7.61 (1H, d), 4.71 (2H, d), 2.53 (1H, t)                                   |
| n | δ: 8.89 (1H, d), 8.75 (1H, s), 8.09 (1H, s), 7.60 (1H, d), 5.31 (1H, ddd), 2.51 (1H, q),<br>1.49 (3H, dd)               |
| o | δ: 8.87 (1H, d), 8.74 (1H, s), 7.86 (1H, s), 7.59 (1H, d), 2.55 (1H, s), 1.63 (6H, s)                                   |
| p | δ: 8.87 (1H, d), 8.74 (1H, s), 7.80 (1H, s), 7.59 (1H, t), 2.56 (1H, s), 1.86 (2H, ddd),<br>1.62 (3H, s), 0.99 (3H, t)  |
| q | δ: 8.89 (1H, dd), 8.74 (1H, s), 8.05 (1H, s), 7.60 (1H, d), 4.66 (2H, q), 1.85 (3H, t)                                  |
| r | δ: 8.88 (1H, d), 8.74 (1H, s), 8.03 (1H, s), 7.60 (1H, d), 4.68 (2H, t), 2.21 (2H, tt),<br>1.13 (3H, t)                 |
| s | δ: 8.88 (1H, d), 8.74 (1H, s), 8.19 (1H, s), 7.60 (1H, d), 5.84 (1H, tt), 5.35-5.26 (2H, m),<br>4.59 (2H, dt)           |
| t | δ: 8.79 (1H, dd), 8.57 (1H, s), 7.54 (1H, d), 7.43-7.28 (5H, m), 5.61-5.50 (1H, m),<br>5.17-5.08 (4H, m), 4.45 (2H, dt) |

## 【0107】

## 生物試験例

有機リン剤及びカーバメート剤抵抗性モモアカアブラムシに対する試験

## 供試薬液の調製

溶 剤: ジメチルホルムアミド 7 重量部

乳化剤: ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル 3 重量部

適当な活性化合物の調合物を作るために、活性化合物 1 重量部を前記量の乳化剤を含有する前記量の溶剤に溶解し、その溶解物を水で所定濃度まで希釈した。

**試験方法:**

直径 6 cm のビニールポットに植えたナス苗に、飼育した有機リン剤及びカーバメート剤抵抗性モモアカアブラムシを 1 苗当り約 30 頭接種し、接種 1 日後に、上記で調製した活性化化合物の所定濃度の水希釈液をスプレーガンを用いて充分量散布した。散布後 28℃ の温室に放置し、散布 7 日後に殺虫率を算出した。なお、試験は 2 回反復で行った。

**結果:**

本試験に代表例として供せられた化合物 No. 1、3、5、6、8、9、14、18、23、29、33、35、38、40、44、54、55、59、62、70、73、84 は、有効成分濃度 100 ppm で殺虫率 100% を示した。

**【0108】****製剤例 1 (粒剤)**

本発明化合物 (No. 1) 10 部、ペントナイト (モンモリロナイト) 30 部、タルク (滑石) 58 部及びリグニンスルホン酸塩 2 部の混合物に、水 25 部を加え、良く捏化し、押し出し式造粒機により 10~40 メッシュの粒状とし、40~50℃ で乾燥して粒剤とする。

**【0109】****製剤例 2 (粒剤)**

0.2~2 mm の範囲内の粒径分布を有する粘土鉱物粒 95 部を回転混合機に入れ、回転下、液体希釈剤とともに本発明化合物 (No. 1) 5 部を噴霧し均等にしめらせた後、40~50℃ で乾燥して粒剤とする。

**【0110】****製剤例 3 (乳剤)**

本発明化合物 (No. 1) 30 部、キシレン 55 部、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル 8 部及びアルキルベンゼンスルホン酸カルシウム 7 部を混合攪拌して乳剤とする。

**【0111】****製剤例 4 (水和剤)**

本発明化合物 (No. 1) 15 部、ホワイトカーボン (含水無晶形酸化ケイ素微粉末) と粉末クレーとの混合物 (1:5) 80 部、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2 部及びアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物 3 部を粉碎混合し、水和剤とする。

**【0112】****製剤例 5 (水和顆粒)**

本発明化合物 (No. 1) 20 部、リグニンスルホン酸ナトリウム塩 30 部及びペントナイト 15 部、焼成ケイソウ土粉末 35 部を充分に混合し、水を加え、0.3 mm のスクリーンで押し出し乾燥して、水和顆粒とする。

**【産業上の利用可能性】****【0113】**

本発明の新規なニコチノイルカーバメート類は、上記実施例 (合成例、生物試験例) に示したとおり、一般的製法により容易に合成することができ、殺虫剤として有用な作用を現す。

【書類名】 要約書

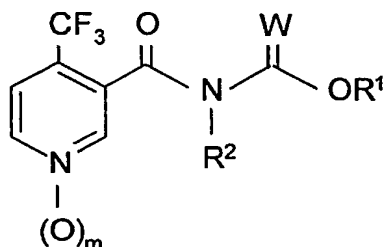
【要約】

【課題】 高い殺虫活性を有する新規ニコチノイルカーバメート類を提供すること。

【解決手段】

式

【化1】

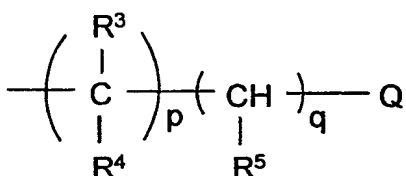


式中、

WはO又はSを示し、

R<sup>1</sup>は

【化2】



を示し、ここで

R<sup>3</sup>は水素又はアルキルを示し、R<sup>4</sup>は水素、アルキル、ハロアルキル、フェニル又はアルコキシカルボニルを示し、R<sup>5</sup>は水素又はアルキルを示し、

pは0又は1を示し、

qは0又は1を示し、そして

Qはアルケニル、アルキニル、場合により置換されていてもよいアリール、N、O及びSよりなる群から選ばれ

る少なくとも1個のヘテロ原子を含み且つ場合により置換されていてもよい5又は6員のヘテロ環式基、フェニル置換シクロアルキル、縮合二環式炭化水素基又はトリメチルシリルを示し、

R<sup>2</sup>は水素、アルキル、アルケニル、アラルキル、シアノメチル、アルコキシカルボニルアルキル、アラルキルオキシカルボニル、アシル、アルコシアルキル又はフェニルを示し、そして

mは0又は1を示す、

で表されるニコチノイルカーバメート類及びその殺虫剤としての利用。

【選択図】 なし

特願 2004-181700

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[302063961]

1. 変更年月日

2002年11月 1日

[変更理由]

新規登録

住 所

ドイツ40789モンハイム・アルフレート・ノベール・シュト  
ラーセ50

氏 名

バイエル・クロツプサイエンス・アクチエンゲゼルシャフト